

氯化液喷雾脱挥工艺研究

纪利俊, 朱家文, 应卫勇, 武斌, 陈葵
(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要:以过氯乙烯氯化液为原料,研究了氯化液喷雾脱挥工艺,取得了良好的效果。试验条件下,氯化液中的氯苯脱除率达到 98.7% 以上,热水中氯苯质量浓度小于 25 mg/L,是现有工艺的 6% ~ 15%;喷雾脱挥形成的树脂颗粒的 Sauter 平均粒径(SMD)为 70 ~ 150 μm ,粒径的累积体积分布符合 Rosin-Rammler 分布。对得到的过氯乙烯树脂进行质量检测,结果表明,树脂质量都达到了产品要求的质量标准。

关键词:过氯乙烯;雾化;脱挥

中图分类号:TQ022.15

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)11-0057-04

Study on devolatilization process of chlorination liquid by atomization technology

JI Li-jun, ZHU Jia-wen, YING Wei-yong, WU Bin, CHEN Kui

(College of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The devolatilization process with chlorination liquid of chlorinated polyvinyl chloride as raw material by the atomization technology was studied, and good results were obtained. Under experimental conditions, the removing ratio of chlorobenzene from chlorination liquid could exceed 98.7%, the concentration of chlorobenzene in the hot water could be less than 25 mg/L, which was 6% ~ 15% of chlorobenzene content achieved in the present process; the Sauter mean diameter (SMD) of the resin particle obtained was between 70 ~ 150 μm , the particle size distribution agreed with Rosin-Rammler distribution. The quality of the resin was tested, the results showed that the produced resins could measure up to the quality standard of the product.

Key words: chlorinated polyvinyl chloride; atomization; devolatilization

脱挥是聚合物生产过程中一个主要的单元操作^[1-3],脱除的挥发分主要包括聚合反应所用的溶剂和单体。脱挥过程是一个热质传递过程,即通过热量传递使聚合物中的挥发分蒸发脱除,从这个角度看,脱挥过程与一般的干燥过程相似。与干燥过程相比,聚合物脱挥体系还具有以下几个特点^[4-5]:①聚合物溶液黏度很大,且随脱挥过程的进行,黏度值将增加几个数量级;②聚合物溶液是非牛顿流体,有些体系具有黏弹性,流变行为复杂,需用非线性本构方程来表述;③聚合物溶液相平衡关系呈高度非理想性;④扩散系数变化大,在脱挥过程中会发生几个数量级的变化;⑤脱挥过程往往在高温及高真空度下进行,脱除程度强烈依赖于溶剂浓度。对于不同聚合物的溶液体系以及产品用途,脱挥的工艺也不尽相同,主要包括挤压机直接脱溶剂工艺^[6-11]、水析工艺^[12-13]和乳液汽提工艺^[14-15]。

目前国内溶剂法生产氯化聚氯乙烯(CPVC)树脂大部分采用水析工艺进行脱挥,脱除的挥发分为氯化反应所用的溶剂氯苯。水析工艺将氯化反应得到的氯化液直接喷入热水中,热水是树脂流出的携

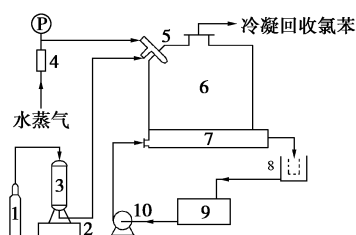
带剂,同时又提供了氯苯蒸发所需的热量。虽然水析工艺能将氯化液中的氯苯基本脱除,但脱除的氯苯又大量溶解在热水中,造成在长网机固、液分离时氯苯大量的挥发。由于长网机是开放式固、液分离设备,挥发的氯苯直接进入环境大气中而无法回收,既增加了氯苯单耗,又造成了严重的环境污染。笔者在对现有的水析工艺分析的基础上,开发了氯化液喷雾脱挥新工艺,取得了良好的效果。新工艺利用喷雾干燥的原理,将氯化液在气相中雾化脱挥,此时绝大部分氯苯直接挥发到气相中而不与树脂携带剂——热水混合,只有少量氯苯从气相扩散到热水中,从源头上降低了热水中的氯苯含量,大大降低了固、液分离时氯苯向大气的挥发量。笔者主要考察了不同工况下的操作条件对氯苯脱除效果的影响,测定了树脂颗粒的粒径,为进一步的工程放大提供依据。

1 试验方法

1.1 试验装置与试验流程

氯化液的雾化采用 Y 型气流式喷嘴,雾化剂为

水蒸气。喷嘴由 316L 不锈钢加工而成,水蒸气进口与氯化液进口管直径均为 5 mm,气、液两相进管夹角为 90°,喷嘴出口管直径为 10 mm。雾化室横截面为长方形,长 1.6 m,宽 0.6 m,高 1.7 m。试验装置流程如图 1 所示。水蒸气经金属转子流量计后与氯化液在喷嘴中混合,然后进入雾化室,氯化液通过氮气压力输送到喷嘴;循环热水经水泵输送进入雾化室底部流道,将雾化脱挥后形成的固化 CPVC 树脂带出雾化室。树脂通过收集桶的滤网过滤后收集,热水流回储罐循环使用。



1—氮气钢瓶;2—电子计量称;3—氯化液储罐;4—流量计;
5—喷嘴;6—雾化室;7—热水流道;8—滤网;9—热水储罐;
10—水泵

图 1 试验装置流程图

1.2 试验条件及测试方法

试验用氯化液来自氯化反应工段,氯化液中的氯苯质量分数为 85%,氯化液的物性及试验条件见表 1。

表 1 氯化液的物性及试验条件

雾化室 温度/℃	水蒸气流量/ kg·h ⁻¹	氯化液流量/ kg·h ⁻¹	氯化液密度/ kg·m ⁻³	氯化液黏度/ Pa·s
98~99	19.1~31.1	11.9~18.5	1226	0.696

(上接第 56 页)

的加水量,从而达到降低系统水碳比的目的;其次是停车期间设备和管道冲洗时,应尽量减少冲洗时间和冲洗频率,以减少封塔期间系统的外加水量。

3.3 封塔时间的确定

由于每次停车时系统所处的状况不同,严格讲,停车后的最长封塔时间也应该不尽相同。每次停车后的最长封塔时间要根据停车时的具体情况来确定,一般为 12~48 h 不等。具体情况如下:

(1) 系统因断氨而出现紧急停车,若停车前系统氨碳比一直控制在指标的下限运行,停车时又不能向系统多加氨,这种状况下,封塔时间一般不宜超过 12 h。

(2) 紧急停车,若封塔时可以向系统加入一定量的氨,且停车前系统的氨碳比控制正常,此时,封塔

1.3 测试方法

树脂颗粒直径采用 Malvern 公司的 Mastersizer 2000 型测粒仪测定。测定前先将树脂在无水乙醇中搅拌浸泡,再经超声波分散以消除颗粒粘连对粒径测定的影响。为减小测定的随机误差,每个样品重复测量 3 次,最后取其算术平均值。

循环热水中的氯苯含量采用气相色谱法测定。树脂中的氯苯无法直接通过气相色谱测定,由于氯苯和乙醇互溶,而 CPVC 树脂不溶于乙醇,因此先用乙醇将树脂中的氯苯浸出,再用气相色谱法测定氯苯含量,根据物料衡算,得出树脂中的氯苯含量。为确保树脂中氯苯被完全浸出,用乙醇分 3 次对树脂进行搅拌浸泡,每次搅拌浸泡 8 h,最后将 3 次浸泡树脂后的乙醇滤液合并,进行气相色谱分析。经 3 次浸泡后的树脂再用乙醇进行搅拌浸泡 24 h,滤液经气相色谱分析,谱图结果表明滤液已无氯苯峰,因此树脂中氯苯在 3 次浸泡过程中已被完全浸出。

2 试验结果与讨论

2.1 氯苯的脱除效果

由于雾化室中充满了水蒸气,温度超过了水与氯苯的共沸点(90.2℃),而低于氯苯的沸点(131.7℃),喷嘴雾化形成的氯化液液滴外表面首先形成固化外壳。随着氯苯的脱除,液滴逐步固化形成多孔的树脂颗粒^[16]。氯化液中的氯苯脱除效果与形成的树脂颗粒的干基氯苯含量直接相关,干基

时间以不超过 24 h 为宜。

(3) 如果计划停车,停车前 2~3 h 内,逐渐将系统氨碳比、加空气量控制在指标的上限,将水碳比控制在指标的下限运行,停车封塔时再保持向系统多送一定时间的氨,这种情况下,系统封塔时间一般可保持 48 h 左右。

(4) 若因钝化空气中断而停车,一般不宜封塔,应立即做排塔处理,查明原因,重新升温后钝化开车。

(5) 若系统在运行中,设备出现不明原因的严重腐蚀,在这种情况下的停车,高压系统不宜封塔。

尿素设备腐蚀是长期存在的,但腐蚀速率是相对的,因此需要我们不断探索、不断总结,在操作中注意控制,在停车封塔时注意保护,尿素设备的腐蚀就会减轻,尿素设备的使用寿命就能延长。■

氯苯含量越小,氯苯脱除效果越好。在喷嘴和雾化室结构尺寸不变的条件下,树脂颗粒的干基氯苯含量与雾化过程的操作条件有关。试验测定了在氯化液流量不变的条件下,喷嘴水蒸气流量对树脂的干基氯苯含量的影响。当氯化液流量为 13.2 kg/h 时,不同喷嘴水蒸气流量下的试验结果见图 2。结果表明,当氯化液流量不变时,仅改变喷嘴水蒸气流量,树脂的干基氯苯含量随水蒸气流量的增大而单调减小。

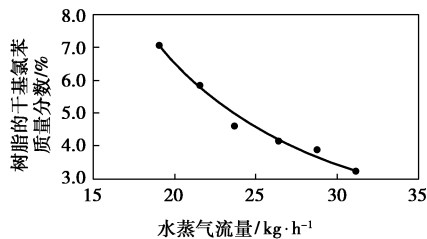


图 2 喷嘴水蒸气流量对树脂干基氯苯含量的影响

在喷嘴水蒸气流量为 23.8 kg/h 时,不同氯化液流量下干基氯苯含量的试验结果见图 3。由图 3 可知,当水蒸气流量不变时,仅改变氯化液流量,在试验范围内,树脂的干基氯苯含量随氯化液流量的增大而单调增大。

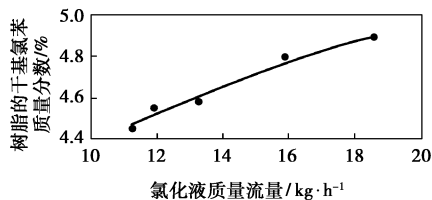


图 3 氯化液流量对树脂干基氯苯含量的影响

对比图 2、图 3 可知,喷嘴水蒸气流量对树脂的干基氯苯含量的影响更为显著。当喷嘴水蒸气流量从 19.1 kg/h 增大到 31.1 kg/h 时,水蒸气流量增大了 1.63 倍,树脂的干基氯苯含量下降了 54.3%;而氯化液流量从 11.2 kg/h 增大到 18.5 kg/h 时,氯化液流量增大了 1.65 倍,树脂干基氯苯含量只上升了 9.8%。因此,在该试验条件下,通过喷嘴水蒸气流量的调节来控制树脂的氯苯含量更为有效。

现有的水析工艺中,从水析塔中随热水流出的树脂的干基氯苯质量分数为 6%~7%,由物料衡算可知,氯化液中的氯苯脱除率为 98.7%~98.9%。该试验各工况条件下树脂的干基氯苯质量分数为 3.23%~7.06%,气相喷雾过程中氯化液中的氯苯脱除率达 98.7%~99.5%。气相喷雾脱挥工艺中绝

大部分氯苯直接挥发到气相中,经冷凝分相后可完全回收。与现有水析工艺相比,由于脱除的氯苯不与树脂携带剂——热水混合,只有少量氯苯从气相扩散到热水中,因此热水中的氯苯含量很低。经测定,各工况条件下热水中的氯苯质量浓度在 10~25 mg/L 范围内波动,是现有水析过程热水中氯苯浓度的 6%~15%。因此,喷雾脱挥工艺可大大降低后序固、液分离时氯苯的挥发损耗。

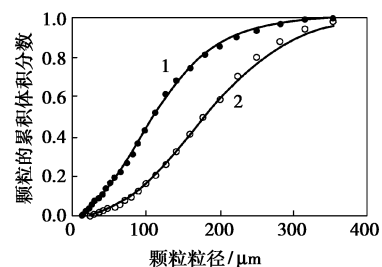
2.2 树脂颗粒的粒径表征

雾化过程产生的颗粒的大小不可能十分均匀,直径小到几微米、大到几百甚至上千微米。对颗粒粒径的表征主要是平均粒径以及粒径分布。

工业上的雾化过程一般采用 Sauter 平均直径 (SMD) 来表征颗粒的平均粒径。粒径的测定结果显示,各工况条件下,树脂颗粒的 SMD 为 70~150 μm,这说明在该试验的工况条件下,喷嘴的雾化效果良好。

颗粒的累积体积分布多采用经验法,如 Rosin-Rammler (R-R) 分布、上限对数正态分布以及 Nukiyama-Tanasawa 分布等^[17]。具体采用何种分布应看它们与试验数据的吻合程度,以及统计计算的方便性。对于 Y 型气流式喷嘴,累积体积分布多采用 Rosin-Rammler 分布来关联。

根据不同粒径的数量进行统计分析,累积体积分布采用 Rosin-Rammler 分布与试验结果较为吻合,试验各工况下分布参数 N 的值为 1.82~2.27,累积体积分布的试验值与关联结果比较见图 4。



1— $G_a = 28.8$ kg/h, $G_L = 13.2$ kg/h;
2— $G_a = 19.1$ kg/h, $G_L = 15.9$ kg/h

图 4 粒径的累积体积分布

2.3 树脂的质量

任意选取 10 个工况下的树脂,按 HG 2002—91 标准对树脂进行了质量检测,检测结果见表 2。从表 2 中数据可以看出,喷雾脱挥工艺得到的树脂都达到了一等品的质量要求。又根据 GB 2917 标准测定了树脂的热分解温度,结果表明,所有树脂的热分解温度为 103~107℃,而现有水析工艺得到的树脂

的热分解温度约为 50℃, 由此可知, 喷雾脱挥工艺大幅提高了氯化聚氯乙烯树脂的热分解温度。

表 2 树脂质量检测结果

编号	溶解 时间/min	溶液 黏度/s	加热 减量/%	氯质量 分数/%	热稳 定性/min
1	37	18.1	0.54	63.3	> 30
2	38	17.8	0.49	62.5	> 30
3	40	18.2	0.43	63.0	> 30
4	36	18.5	0.70	61.8	> 30
5	35	18.9	0.72	62.7	> 30
6	39	18.8	0.71	61.8	> 30
7	37	19.0	0.72	61.7	> 30
8	38	18.7	0.51	61.6	> 30
9	40	18.6	0.91	62.3	> 30
10	37	18.0	0.88	62.8	> 30
一等品	≤50	14.0~20.0	≤1.2	61.0~65.0	> 30
合格品	≤100	14.0~28.0	≤1.5		

注: 溶液黏度值为涂-4 黏度杯流经时间。

3 结论

(1) 试验结果表明, 气相喷雾过程中氯化液中的氯苯脱除率达到了 98.7% 以上, 热水中氯苯质量浓度只有 10~25 mg/L, 是现有水析工艺热水中的氯苯含量的 6%~15%。因此, 喷雾脱挥工艺可大大降低后序固、液分离时氯苯的挥发损耗。

(2) 粒径的测定结果显示, 树脂颗粒的 SMD 为 70~150 μm, 粒径的累积体积分布服从 Rosin-Rammler 分布, 这说明在试验的工况条件下, 喷嘴的雾化效果良好。

(3) 对试验得到的树脂进行了质量检测, 结果表明, 喷雾脱挥工艺得到的树脂都达到了一等品的质量要求; 与水析工艺相比, 喷雾脱挥工艺得到的树脂的热分解温度可大幅提高。

参考文献

[1] Biesenberger J A, Sebastian D H. Principles of polymerization engineer-

ing[M]. New York: John Wiley & Sons, 1983.

[2] Nicholas P C. Advanced polymer processing operations[M]. Westwood: Noyes Publications, 1998.

[3] 谢建军, 潘勤敏, 潘祖仁. 聚合物系脱挥研究进展[J]. 合成橡胶工业, 1998, 21(3): 135-141.

[4] Han H P, Han C D. The mechanism of foam devolatilization in partially filled screw devolatillzers[J]. Polymer Engineering Science, 1986, 26(10): 673-681.

[5] Denson C D. Stripping operations in polymer processing[J]. Advances in Chemical Engineering, 1983(12): 61-104.

[6] 林代贵, 李树菊. 聚合物溶液的直接浓缩和干燥[J]. 合成橡胶工业, 1993, 16(6): 365-370.

[7] Scharer H R, Rizzi M A, Hold P. Single-screw devolatilizer for polymer melts[J]. Advances in Polymer Technology, 1983, 3(2): 131-136.

[8] Collins G P, Denson C D. The length of a transfer unit(LTU) for polymer devolatilization processes in screw extruder[J]. Polymer Engineering Science, 1983, 23(6): 323-327.

[9] Collins G P, Denson C D, Astarita G. Determination of mass transfer coefficients for bubble-free devolatilization of polymeric solutions in twin-screw extruders[J]. AIChE J, 1985, 31(8): 1288-1296.

[10] Foster R W, Lindt J T. Bubble-free devolatilization in counterrotating nonintermeshing twin-screw extruder[J]. Polymer Engineering Science, 1990, 30(7): 424-430.

[11] Craig T O. Application of an enhanced flash-tank devolatilization system to a degassing extruder[J]. Advances in Polymer Technology, 1990, 10(4): 323-325.

[12] 吕有余. 过氯乙烯的生产与开发[J]. 氯碱工业, 1993(4): 41-46.

[13] 姚锦余. 关于过氯乙烯树脂生产中水析问题探讨[J]. 聚氯乙烯, 1997(5): 27-31.

[14] 董静, 刘明星, 杨亚江. 改进的自乳化溶剂挥发法制备的核/壳型 Me. PEG-PLA 纳米粒的表征[J]. 药学学报, 2004, 39(9): 677-680.

[15] Mainhardt J, Hoesselbarth B, Reinhardt J. Thermally stable chlorinated polymers prepared by solution chlorination of polymer: DE, 4237148 [P]. 1994-05-05.

[16] Charlesworth D M, Marshall W R. Evaporation from drops containing dissolved solids[J]. AIChE J, 1960, 6: 9-23.

[17] Lefebvre A H. Atomization and sprays[M]. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1989. ■

更正启示

本刊 2006 年第 10 期“构建节能型化学工业”一文中 2.1 化工与节能途径中“■效率”的“■”应为“■”, 由于出片公司软件问题造成的失误, 本刊向作者和读者表示歉意, 并特此更正。

《现代化工》编辑部